



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 196 36 285.7-33
22 Anmeldetag: 6. 9. 96
43 Offenlegungstag: 12. 3. 98
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 7. 98

DE 196 36 285 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

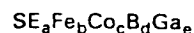
73 Patentinhaber:
Vakuumschmelze GmbH, 63450 Hanau, DE
74 Vertreter:
Epping, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 82131
Gauting

72 Erfinder:
Velicescu, Mircea, Dipl.-Phys. Dr.-Ing., 63549
Ronneburg, DE; Schrey, Peter, Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 54 47 578
US 54 05 455
EP 05 17 179 B1
EP 01 24 655 A1

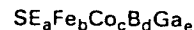
54 Verfahren zur Herstellung eines SE-Fe-B-Dauermagneten

57 Verfahren zur Herstellung eines Dauermagneten mit
folgenden Schritten:
a₁) Es wird ein Pulver aus einer magnetischen Grundle-
gierung der allgemeinen Formel

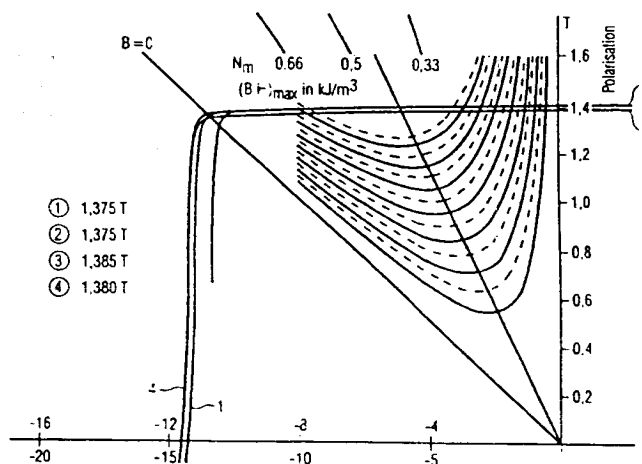
$SE_2T_{14}B$,
worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließ-
lich Y ist und T Fe oder eine Kombination aus Fe und Co
ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.-% der Kombination Fe
und Co nicht überschreitet,
a₂) ein Pulver aus einer ersten Binderlegierung der allge-
meinen Formel



und ein Pulver aus einer zweiten Binderlegierung der all-
gemeinen Formel



worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließ-
lich Y ist, mit $15 < a < 40$, $0 < b \leq 80$, $5 \leq c \leq 85$, $0 < d \leq$
 20 , $0 < e \leq 20$ unter der Bedingung $a + b + c + d + e = 100$,
wobei die zweite Binderlegierung gegenüber der ersten
Binderlegierung ungefähr 2,5 Gew.-% weniger Seltenerd-
Elemente und ungefähr 1,5 Gew.-% weniger Gallium ent-
hält, in einem Gewichtsverhältnis von Grundlegierung zu
Binderlegierungen von 99 : 1 bis 70 : 30 gemischt,
b) die Mischung wird verdichtet und anschließend
c) unter Vakuum und/oder unter einer Inertgasatmosphä-
re gesintert.



DE 196 36 285 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Dauermagneten des Typs SE-Fe-B, der als Hauptphase die tetragonale Phase $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aufweist, wobei SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist.

- 5 Ein solcher Magnet ist beispielsweise aus der EP 0 124 655 A1 bzw. der dazu korrespondierenden US 5,405,455 bekannt. Magnete des Typs SE-Fe-B weisen die höchsten heute zur Verfügung stehenden Energiedichten auf. Pulvermetallurgisch hergestellte SE-Fe-B-Magnete enthalten etwa 90% der hartmagnetischen Hauptphase $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Aus der US 5,447,578 sind ferner SE-Fe-B-Magnete bekannt, die SE-Fe-Co-B-Ga-Phasen als Zumischungen enthalten.

- 10 Bei der Herstellung verfährt man in der Regel so, daß diese SE-Fe-B-Magnete aus SE-Fe-B-Grundlegierungen mit der Zusammensetzung nahe der $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und aus einer Binderlegierung mit einer niedrigeren Schmelztemperatur komponiert werden. Ziel ist es dabei, daß das Gefüge der SE-Fe-B-Sintermagnete aus $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Grundlegierungen mit intergranularen Bindern eingestellt wird unter Verwendung von möglichst wenig Binderlegierung.

- Aus der EP 0 517 179 B1 wird die Verwendung von Binderlegierungen mit der Zusammensetzung

- 15 $\text{Pr}_{20}\text{Dy}_{10}\text{Co}_{40}\text{B}_6\text{Ga}_4\text{Fe}_{\text{rest}}$ (in Gew.-% sind das $\text{Pr} \approx 35$, $\text{Dy} \approx 20$, $\text{Co} \approx 28$, $\text{B} \approx 0,77$, $\text{Ga} \approx 3,5$) vorgeschlagen. Das Besondere an dieser $\text{Pr}_{20}\text{Dy}_{10}\text{Co}_{40}\text{B}_6\text{Ga}_4\text{Fe}_{\text{bal}}$ Binderlegierung ist, daß sie aus vier intermetallischen Phasen zusammengesetzt ist. Die REM-Untersuchungen haben nachgewiesen, daß alle vier vorhandenen Hauptphasen B- und Ga-haltig sind. Es handelt sich um Phasen der Typen:

- 20
- $\text{SE}_5(\text{Co}, \text{Ga})_3$
 - $\text{SE}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ga})_2$,
 - $\text{SE}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ga})_3$
 - $\text{SE}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ga})_4\text{B}_x$.

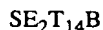
- 25 Die Schmelztemperaturen der Phasen liegen bei etwa 560°C, 980°C, 1060°C bzw. 1080°C. Die Phasen 1/3 und 1/4-Borid haben zwar relativ hohe Schmelztemperaturen, aber wichtig ist, daß diese knapp unterhalb der Sintertemperatur liegen, bzw. daß sie bei der Sintertemperatur flüssig werden. Die Phasen 1/2, 1/3 und das 1/4-Borid sind ferro- oder ferromagnetisch, mit Curie-Temperaturen von 110°C, 340°C, bzw. 375°C.

- Es hat sich nun gezeigt, daß der Anteil dieser Binderlegierung in der Mischung mit der Grundlegierung innerhalb von
- 30 7-10 Gew.-% liegen muß. In diesem Mischungsbereich werden Sinterdichten von ungefähr $\rho > 7,55 \text{ g/cm}^3$ erst bei Sintertemperaturen oberhalb 1090°C erreicht. Diese Sinterdichten entsprechen in etwa 99% der theoretischen Dichte. Außerhalb dieses Mischungsbereichs wird die Sinterfähigkeit und damit die erzielbare Remanenz erheblich beeinflußt. Bei den Magneten mit einem Anteil dieser Binderlegierung von mehr als 10 Gew.-% wird das Kornwachstum stark aktiviert, die Poren werden aber nicht geschlossen. Die Folge ist die Bildung eines Gefüges mit anomal großen Körnern ($> 50\mu\text{m}$)
- 35 und mit hoher Porosität sowie mit niedrigen Sinterdichten. Bei niedrigen Anteilen an Binderlegierung ist die Menge der flüssigen Phase für die Verdichtung demnach nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein neues pulvermetallurgisches Herstellverfahren für Dauermagnete des Typs SE-Fe-B anzugeben, das gegenüber den bekannten Verfahren eine erhöhte Sinterfähigkeit sowie eine sehr gute Remanenz aufweist.

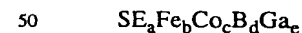
- 40 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, das die folgenden Schritte umfaßt:

a₁) es wird ein Pulver aus einer Grundlegierung der allgemeinen Formel



- 45 worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist und T Fe oder eine Kombination aus Fe und Co ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.-% der Kombination von Fe und Co nicht überschreitet,

a₂) ein Pulver aus einer ersten Binderlegierung der allgemeinen Formel



und ein Pulver aus einer zweiten Binderlegierung der allgemeinen Formel



- 55 worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist, mit $15 < a < 40$, $0 < b \leq 80$, $5 \leq c \leq 85$, $0 < d \leq 20$, $0 < e \leq 20$ unter der Bedingung $a + b + c + d + e = 100$, wobei die zweite Binderlegierung gegenüber der ersten Binderlegierung ungefähr 2,5 Gew.-% weniger Seltenerd-Elemente und ungefähr 1,5 Gew.-% weniger Gallium enthält, in einem Gewichtsverhältnis von Grundlegierung zu Binderlegierungen von 99 : 1 bis 70 : 30 gemischt,

- 60 b) die Mischung wird verdichtet und anschließend
c) unter Vakuum und/oder unter einer Inertgasatmosphäre gesintert.

Es hat sich gezeigt, daß solch hergestellte Dauermagnete sehr hohe Remanenzen aufweisen und daß der Anteil an Binderlegierung gegenüber dem Anteil der Grundlegierung auf unter 7 Gew.-% reduziert werden kann. Ferner weist die zusätzliche galliumhaltige Phase der Binderlegierung besonders gute Benetzungseigenschaften auf.

- 65 Im folgenden wird die Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele und der Fig. näher erläutert. Für die Untersuchung wurde eine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Grundlegierung (Tabelle 1a) und zwei Binderlegierungen (Tabelle 1b) mit den folgenden Zusammensetzungen verwendet:

Tabelle 1a

Schmelze	Zusammensetzung (Gew.%)						
	Nd	Pr	Dy	SE	B	Al	Fe
SV 94/84	28,1	0,08	<0,01	28,2	1,01	0,03	bal.

Tabelle 1b

Schmelze	Ga-Konzentration		Zusammensetzung (Gew.%)					
	(At.%)	(Gew.%)	Pr	Dy	Co	B	Ga	Fe
SV 94/86	3,1	2,65	36,3	20,5	25,1	0,77	2,65	bal.
SV 94/108	1	-1	33,85	19,6	28,25	0,75	1,05	bal.

Aus Grobpulvern dieser Legierungen wurden die folgenden Mischungen vorbereitet.

Tabelle 2

Mischung	G.L. (SV 94/84) (Gew.%)	B.L. (SV 94/86) (Gew.%)	B.L. (SV 94/108) (Gew.%)
295/1	90	10	--
295/2	90	6,66	3,33
295/3	90	3,33	6,66
295/4	90	--	10

Die errechneten Zusammensetzung der hergestellten Magnete ergeben dann:

Zusammensetzung in Gew.%						
SE	Dy	Pr	B	Co	Ga	Fe
31,05	2,05	3,65	0,986	2,51	0,265	bal.
30,9	2,6	3,55	0,985	2,6	0,21	bal.
30,8	1,97	3,65	0,985	2,7	0,155	bal.
30,7	1,96	3,4	0,984	2,8	0,105	bal.

Die Mischungen wurden in einer Planeten-Kugelmühle 120 Minuten lang feingemahlen, die mittlere Teilchengröße des Feinpulvers erreichte 2,4 µm. Aus den Feinpulvern wurden anisotrope, isostatisch-gepreßte Magnete hergestellt. Sie wurden auf Dichten von $\rho > 7,50 \text{ g/cm}^3$ gesintert und anschließend getempert.

Die Magnete wurden wie folgt gesintert:

- 1090°C/34 (1h Vakuum + 2h in Argon)
- 1070°C/34 (1h Vakuum + 2h in Argon)
- 1060°C/34 (1h Vakuum + 2h in Argon).

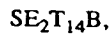
Bereits bei Sintertemperaturen von 1060°C wurden sehr hohe Sinterdichten von $\rho > 99\%$ gemessen.

Die typischen Entmagnetisierungskurven der Magnete sind in der Figur gezeigt. Die Magnete erreichen bei Raumtemperatur Remanenzen von 1,39 bis 1,41 T und Koerzitivfeldstärken $H_{cj} > 14 \text{ kOe}$. Die Magnete erreichen eine sehr hohe Ausrichtung der Körner (98-98,6%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Dauermagneten mit folgenden Schritten:

a₁) Es wird ein Pulver aus einer magnetischen Grundlegierung der allgemeinen Formel

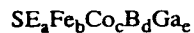


worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist und T Fe oder eine Kombination aus Fe und Co ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.-% der Kombination Fe und Co nicht überschreitet,

a₂) ein Pulver aus einer ersten Binderlegierung der allgemeinen Formel



und ein Pulver aus einer zweiten Binderlegierung der allgemeinen Formel



worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist, mit $15 < a < 40$, $0 < b \leq 80$, $5 \leq c \leq 85$, $0 < d \leq 20$, $0 < e \leq 20$ unter der Bedingung $a + b + c + d + e = 100$, wobei die zweite Binderlegierung gegenüber der ersten Binderlegierung ungefähr 2,5 Gew.-% weniger Seltenerd-Elemente und ungefähr 1,5 Gew.-% weniger Gallium enthält, in einem Gewichtsverhältnis von Grundlegierung zu Binderlegierungen von 99 : 1 bis 70 : 30 gemischt,

b) die Mischung wird verdichtet und anschließend

c) unter Vakuum und/oder unter einer Inertgasatmosphäre gesintert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Grundlegierung zu Binderlegierung zwischen 99 : 1 und 93 : 7 beträgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

